

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.11.003

r-PET 扩链增粘工艺及其单丝力学性能^{*}

陆烨邦, 马海燕, 赵化祯, 殷小峰

(南通大学纺织服装学院, 江苏南通 226000)

摘要: 在废旧聚对苯二甲酸乙二酯 (r-PET) 泡泡料中分别加入 2,2'-(1,3-亚苯基)二恶唑啉 (BOZ)、均苯四甲酸二酐 (PMDA) 扩链剂, 利用双螺杆反应挤出进行扩链试验, 并经熔融纺丝后多级拉伸制得 r-PET 单丝。通过改变扩链剂含量、挤出温度、停留时间以及抽真空条件, 对扩链后的 r-PET 特性黏度以及单丝力学性能等进行了测试。结果表明, 抽真空可显著提高扩链效果; BOZ 质量分数为 2.5% 时, 在 250℃ 下停留 60 s, 特性黏度上升最高为 0.77 dL/g, 单丝断裂强度为 4.9 cN/dtex, 断裂伸长率为 21.4%; PMDA 质量分数为 1.25% 时, 在 260℃ 下停留 60 s, 特性黏度上升最高为 0.82 dL/g, 单丝断裂强度为 5.2 cN/dtex, 断裂伸长率为 15.6%; BOZ 与 PMDA 联用时, 其含量应比各自单独扩链时的最佳含量低, 当联用体系中 BOZ 质量分数为 2%, PMDA 质量分数为 0.75% 时, 在 270℃ 下停留 60 s, r-PET 特性黏度可达 0.88 dL/g, 单丝断裂强度为 5.8 cN/dtex, 断裂伸长率为 18.2%。

关键词: 回收聚对苯二甲酸乙二酯; 二恶唑啉; 均苯四甲酸二酐; 扩链; 特性黏度; 单丝; 力学性能

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)11-0013-06

Chain Extending Process of r-PET and Its Monofilament Mechanical Property

Lu Yebang, Ma Haiyan, Zhao Huayin, Yin Xiaofeng

(College of textile and garment, Nantong University, Nantong 226000, China)

Abstract : Using 1,3-Bis(dihydrooxazolyl)benzene (BOZ) and pyromellitic dianhydride (PMDA) as chain extenders, reactive extrusion for recycled poly(ethylene terephthalate) (r-PET) was carried out in a co-rating twin screw extruder. The r-PET monofilament was prepared by melt spinning and multi-stage drawing process. Changing the content of chain extender, extrusion temperature, residence time and vacuum condition, the intrinsic viscosity, and monofilament mechanical properties of r-PET were analyzed. It is found that vacuum can significantly improve the chain extension effect. The intrinsic viscosity of r-PET extended by 2.5% (mass fraction) BOZ under 250 °C for 60 s reaches a maximum value of 0.77 dL/g, the breaking strength of the monofilament reaches 4.9 cN/dtex and the elongation at break reaches 21.4%. The intrinsic viscosity of r-PET extended by 1.25% (mass fraction) PMDA under 260 °C for 60 s reaches a maximum value of 0.82 dL/g, the breaking strength of the monofilament reaches 5.2 cN/dtex and the elongation at break reaches 15.6%. When BOZ and PMDA are took as combined chain extender of r-PET, their contents shall be lower than the optimal contents of their each single chain extension, when the mass fraction of BOZ and PMDA in the combined chain extender system is 2% and 0.75% respectively and the chain extending process is 270 °C for 60 s, the intrinsic viscosity can reach 0.88 dL/g, the breaking strength reaches 5.8 cN/dtex and the elongation at break reaches 18.2%.

Keywords : recycled poly(ethylene terephthalate), 1,3-bis(dihydrooxazolyl)benzene ; pyromellitic dianhydride ; chain extension ; intrinsic viscosity ; monofilament ; mechanical property

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 因其优良的综合性能广泛应用于工程、纤维和包装等领域。而随着 PET 产量逐年增长, 废旧 PET (r-PET) 的回收问题变得越来越严峻, 因此“十三五”提出“新塑料经济”将废旧塑料再利用规划入材料绿色发展的重要组成部分。未来几年, PET 单丝发展迅速, 而将 r-PET 扩链纺制 PET 单丝成为热门研究^[1]。r-PET 在回收加工过程中由于热、水降解严重, 直接使用性能很差, 可以通过添加扩链剂使 r-PET 的分子量显著提

升。目前常用的扩链剂有环氧类、二恶唑啉类、二异氰酸酯类和二酐类^[2]。T. Loontjens^[3] 等采用 2,2'-(1,3-亚苯基)二恶唑啉 (BOZ) 及二苯基甲烷二异

* 建筑用高性能纤维及土工材料的制备与工程应用关键技术研究项目 (2016YFB0303100), 基于液体冷却的功能性聚合物单丝研发及产业化项目 (BA2015127)

联系人: 陆烨邦, 硕士, 主要研究方向为 r-PET 的改性及其大直径单丝成型

收稿日期: 2017-08-14

氰酸酯 (MDI) 对 r-PET 扩链发现, BOZ 和 MDI 都能和 r-PET 快速反应, 使特性黏度快速增加, 但由于反应挥发物的存在导致扩链反应转化并不完整。朱花竹^[4]采用环氧类扩链剂 (ADR) 扩链 r-PET 后, 发现 r-PET 特性黏度显著增加, 但 ADR 添加过多, r-PET 溶液存在凝胶, 难在溶剂中完全溶解。高琨等^[5]研究了环氧树脂与均苯四甲酸二酐 (PMDA) 对 r-PET 扩链后的结晶性能影响, 发现两者都会使 r-PET 的结晶度稍微下降, 但热性能基本保持不变。S. Makkam 等^[6]研究了 BOZ 扩链 r-PET 的结晶过程发现, 扩链后的 r-PET 更不易结晶并且分子支链与交联越严重, 结晶度越低。

在众多扩链剂中, BOZ 和 PMDA 对 r-PET 的扩链效果较为显著。BOZ 是双官能团扩链剂, 能使 r-PET 大分子链在扩链过程中最大程度地避免支链和交联的产生; PMDA 是四官能团扩链剂, 可在短时间内与 r-PET 充分反应, 并且多官能团使 r-PET 特性黏度增加更为明显^[7]。为此, 笔者采用 BOZ 和 PMDA 作为 r-PET 扩链剂, 将扩链剂与 r-PET 充分混合并经双螺杆熔融扩链, 探究这两种扩链剂含量与配比以及温度、停留时间、抽真空等对 r-PET 扩链效果的影响, 并将扩链后的 r-PET 制成单丝, 测试了单丝的力学性能, 为 r-PET 单丝的研发提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

r-PET (泡泡料): 黑色颗粒, 特性黏度 0.50 ~ 0.54 dL/g, 常熟华烨化纤厂;

PMDA: 白色粉末, 分析纯, 杭州拓目科技有限公司;

BOZ: 白色粉末, 分析纯, 河南康耀生物科技有限公司;

抗氧剂 1010: 白色粉末, 常州新策高分子材料有限公司;

苯酚、1,1,2,2-四氯乙烷: 分析纯, 西陇科学股份有限公司;

氢氧化钾/甲醇标准溶液: 0.1 mol/L, 上海振兴化工厂。

1.2 主要设备与仪器

真空干燥箱: DZF-6050 型, 上海一恒科技有限公司;

同向双螺杆挤出机: AK-36 型, 长径比 40, 南京科亚化工装备有限公司;

高精度恒温槽: BY-28 型, 东华大学材料学院;

乌氏黏度计: 直径 0.8 mm, 上海垒固仪器有限公司;

单丝生产线: A1 型, 南通新帝克特种单丝有限公司;

万能拉力试验机: PT-W20A 型, 苏州欧标仪器有限公司。

1.3 试样制备

聚酯在高温下极易水解, 分子量较低的 r-PET 更加容易降解, 所以在加工前必须进行干燥。将 r-PET 泡泡料放入真空干燥箱, 在 120℃ 下干燥 6 h, 充分除去表面水分, 再将温度升高到 150℃, 继续干燥 6 h 以上, 除去内部水分并预结晶, 防止物料在螺杆前端结块, 并真空冷却至室温待用。称取 5 kg 干燥好的 r-PET 与不同含量、不同种类的扩链剂, 并加入质量分数为 0.3% 的抗氧剂 1010, 放入高速混合机中充分混合, 然后加入双螺杆挤出机料筒中, 开启真空阀, 物料经熔融挤出后立即水冷切粒, 完全冷却后放入 120℃ 真空干燥箱中干燥 6 h, 取样待测。挤出机 1 区 ~ 4 区温度设置为 210 ~ 240℃; 将 5 区 ~ 9 区温度设置为相同的温度, 并视作挤出温度, 挤出温度分别设为 240, 250, 260, 270, 280℃; 模头温度设置为 250℃。由于螺杆输送作用, 物料停留时间较短无法满足实验要求, 故在模头前加一小段过滤器, 温度设置 250℃, 既可以过滤 r-PET 中的杂质, 又可以配合调节螺杆转速来改变物料的停留时间, 转速与停留时间的关系如表 1 所示。

表 1 转速与停留时间的关系

转速 / (r · min ⁻¹)	停留时间 / s
50	90
150	60
300	40

将干燥后的扩链 r-PET 粒料通过单丝生产线熔融纺丝, 纺丝温度 280℃, 冷却水温度 50℃, 经热水拉伸 (90℃)、热风拉伸 (180℃) 及热定型 (230℃), 上油卷绕制备 r-PET 单丝 (拉伸总倍数为 4 倍拉伸), 取样进行力学性能测试。

1.4 测试与表征

(1) 特性黏度的测定。

根据 GB/T 14190-2008, 将 0.1 g 待测样品粉碎后加入苯酚 / 1,1,2,2-四氯乙烷 (质量比 1:1) 20 mL 混合溶剂中, 在 90℃ 下加热溶解配成浓度为 0.5 g/dL 的待测溶液, 取 10 mL 待测溶液, 在 25℃ 的恒温水槽中用乌氏黏度计测试, 利用一点法 solomon-ciuta^[8] 方程计算特性黏度, 如式 (1) 所示。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1.4\eta_{sp}} - 1}{0.7c} \quad (1)$$

式中: $[\eta]$ ——特性黏度, dL/g ;

η_{sp} ——增比黏度;

c ——溶液浓度, 0.5 g/dL 。

(2) 端羧基含量测定。

将 0.1 g 待测样品溶于 15 mL 苯酚 / $1,1,2,2$ -四氯乙烷 (质量比 $1:1$) 中, 指示剂为溴酚蓝, 采用浓度为 0.1 mol/L 的氢氧化钾 / 甲醇标准溶液进行滴定, 出现蓝色 10 s 以上时视为滴定终了^[9], 按照式 (2) 计算端羧基含量。

$$CV = (V - V_0) \times N \times 10^{-3} / G \quad (2)$$

式中: CV ——端羧基含量, 10^{-6} mol/g ;

V ——样品消耗标准溶液的体积, mL ;

V_0 ——空白样品消耗标准溶液的体积, mL ;

N ——氢氧化钾甲醇标准溶液的浓度, mol/L ;

G ——样品质量, g 。

(3) 单丝力学性能测试。

根据 GB/T 14344-2008, 利用万能拉力试验机对 r-PET 单丝进行断裂强度和断裂伸长率的测定。

2 结果与讨论

2.1 BOZ 与 PMDA 含量对 r-PET 特性黏度的影响

BOZ 是羧基加成型扩链剂, 其扩链机理如图 1 所示, 主要是通过恶唑啉环开环, 与 r-PET 分子链端羧基反应, 使 r-PET 分子链快速增长^[10]。图 2 为不同 BOZ 含量下 r-PET 的特性黏度和端羧基含量。

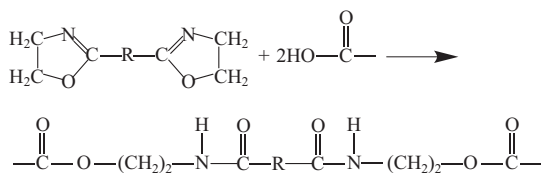


图 1 BOZ 扩链机理

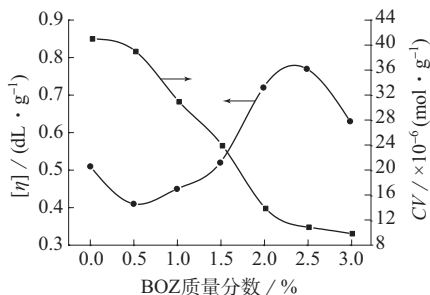


图 2 不同 BOZ 含量下 r-PET 的特性黏度和端羧基含量

从图 2 可以看到, 在 r-PET 中添加质量分数为 0.5% 的 BOZ 扩链剂, r-PET 黏度下降到 0.41 dL/g , 这主要是此时在螺杆中的扩链反应速率由于扩链剂

量太少而发生缓慢, 而 r-PET 比纯料更易热氧降解, 扩链作用跟不上降解的速率, 导致扩链效果不明显, 端羧基含量下降缓慢。随着 BOZ 含量继续上升, 扩链反应开始增多, 端羧基含量快速下降, r-PET 黏度开始缓慢上升。当 BOZ 质量分数超过 1.5% 后, 扩链反应开始大量发生, r-PET 黏度快速增长, 在 BOZ 质量分数为 2.5% 时特性黏度达到 0.77 dL/g 。当 BOZ 继续增加时, r-PET 开始交联, 并且端羧基含量此时已很低, 这导致了扩链反应发生缓慢, 故最终端羧基含量趋于稳定, 多余的扩链剂起到小分子作用而使黏度有所下降。

PMDA 是羟基加成型扩链剂, 其扩链机理如图 3 所示, PMDA 与 r-PET 端羟基反应可以生成 4 条支链, 从而实现分子链的快速增长, 但随着扩链反应的不发生, r-PET 支链度会不断增加, 并且极易发生交联, 所以 PMDA 的用量要比 BOZ 少得多^[11]。图 4 为不同 PMDA 含量下 r-PET 的特性黏度和端羧基含量。

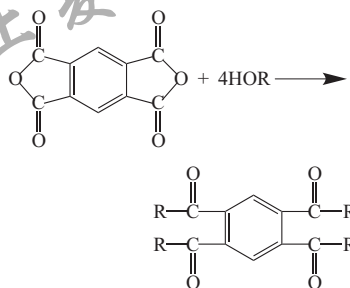


图 3 PMDA 扩链机理

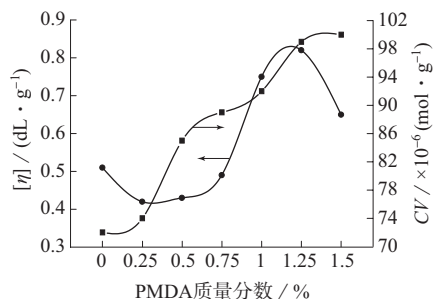


图 4 不同 PMDA 含量下 r-PET 的特性黏度和端羧基含量

由图 4 可以看出, 当 PMDA 质量分数少于 0.25% 时, r-PET 特性黏度由降解速率控制而下降, 扩链反应发生较少, 端羟基消耗较少而导致端羧基含量略微上升。随着 PMDA 添加量增加, 扩链反应逐步增加, 端羟基消耗逐步增加, 端羧基含量快速上升。当 PMDA 质量分数达到 1.25% 时, r-PET 黏度上升到最高值 0.82 dL/g , 扩链效果优于 BOZ。随着扩链反应不断发生, 支链化程度不断增加, 当

PMDA 质量分数超过 1.25% 时, r-PET 开始发生交联,扩链反应趋于平衡,未发生反应的 PMDA 小分子作用使得黏度降低。

2.2 挤出温度和停留时间对 r-PET 特性黏度的影响

实验过程中,物料经过螺杆 1 区~4 区温度较低,可以有效减少物料的降解,并且防止添加剂在料口处熔融粘连。通过改变 5 区~9 区的挤出温度,并且通过安装过滤器和调节转速来改变物料在螺杆中的停留时间,从而影响扩链反应的发生以及降解的程度,最后影响 r-PET 扩链后的黏度^[12]。图 5 和图 6 分别为质量分数为 2.5% 的 BOZ 以及质量分数为 1.25% 的 PMDA 扩链改性 r-PET 在不同挤出温度和停留时间下的特性黏度。

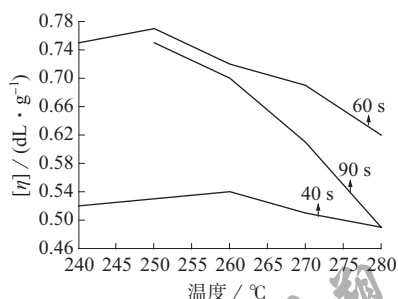


图 5 BOZ 扩链改性 r-PET 在不同温度和停留时间下的特性黏度

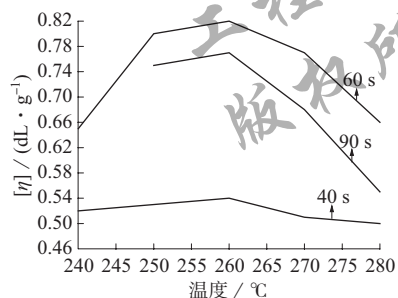


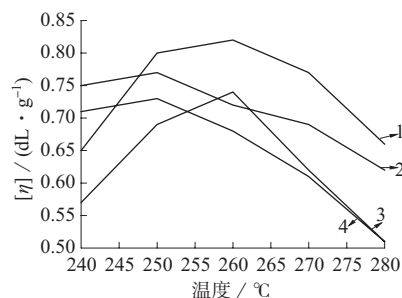
图 6 PMDA 扩链改性 r-PET 在不同温度和停留时间下的特性黏度

由图 5 和图 6 可以看出,当停留时间为 40 s 时,BOZ 以及 PMDA 对 r-PET 的扩链效果很弱,主要原因是物料在螺杆中停留时间过短,扩链反应来不及发生,并且降解作用也很小,所以 r-PET 特性黏度随着温度升高的变化幅度较小。当停留时间为 60 s 时,物料主要在过滤器内发生扩链反应以及降解反应,可以看出,添加扩链剂使得 r-PET 特性黏度明显上升,添加 BOZ 体系在 250 °C 时特性黏度上升最高 0.77 dL/g,而后随着温度升高,降解作用明显,体系黏度逐步下降;添加 PMDA 体系在 260 °C 时特性黏度上升,最高为 0.82 dL/g,这可能是因为 PMDA 的熔融温度比 BOZ 高,在 240 °C 时, PMDA 没有完全熔融导致扩链反应发生较少,而随着温度上升, PMDA 的扩链效果显著上升,当温度超过 260 °C 后,

降解作用严重导致 r-PET 黏度逐步下降。当停留时间为 90 s 时,在 240 °C 时由于过滤器中没有剪切作用,长时间的物料停留导致堵料,而无法挤出,随着温度上升,BOZ 与 PMDA 的扩链作用明显,但较停留时间为 60 s 时有显著下降,并且随着温度的升高,在高温下停留时间过长,降解作用急剧增加, r-PET 黏度急剧下降。

2.3 抽真空对 r-PET 特性黏度的影响

高温下的水解是实验过程中 r-PET 最主要的降解方式,而扩链反应生成的酯键也极有可能高温水解,所以物料在螺杆中经扩链反应生成的水和小分子产物对 r-PET 的黏度有很大影响。物料经过严格干燥后,含水量很低,所以在螺杆中通过抽真空来及时脱去水及小分子产物是提高 r-PET 特性黏度的有效办法^[13]。图 7 为抽真空对 BOZ 和 PMDA 扩链效果的影响。由图 7 可以看出,抽真空后 BOZ 和 PMDA 扩链 r-PET 的特性黏度明显大于未抽真空,在 250 °C 和 260 °C 时分别达到最大黏度 0.77 dL/g 和 0.82 dL/g,而随着温度继续上升,未抽真空的体系降解作用急剧增加,黏度迅速下降。而由于 PMDA 易水解,所以较之 BOZ,水对 PMDA 体系影响更大,黏度变化幅度也较大。



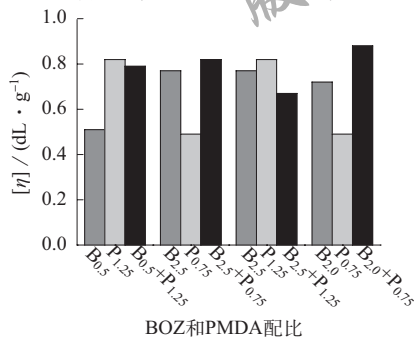
1—PMDA,抽真空; 2—BOZ,抽真空;
3—PMDA,未抽真空; 4—BOZ,未抽真空

图 7 抽真空对 BOZ 和 PMDA 扩链效果的影响

2.4 BOZ 与 PMDA 联用对 r-PET 特性黏度的影响

为了考察 BOZ 与 PMDA 联用对 r-PET 的扩链效果,分别取质量分数为 1.25% (单独添加 PMDA 时扩链效果最好的含量) 的 PMDA 与少量 BOZ (质量分数 0.5%) 联用,同样取质量分数为 2.5% (单独添加 BOZ 时扩链效果最好的含量) 的 BOZ 与少量 PMDA (质量分数 0.75%) 联用,这样一方面可以尽量避免支化和交联的发生,另一方面可以看出 BOZ 和 PMDA 分别对复合扩链效果的影响。同时将质量分数为 2.5% 的 BOZ 与质量分数为 1.25% 的 PMDA 联用,以及将质量分数为 2.0% 的 BOZ 与

质量分数为 0.75% 的 PMDA 联用 (两者含量都小于各自单独添加时的最佳含量),以寻求联用最佳效果。在挤出温度为 270℃、停留时间为 60 s 的情况下,将不同配比的 BOZ 与 PMDA 联用,其对 r-PET 的扩链效果如图 8 所示。由图 8 可以看出,将单独扩链最佳含量 (1.25%) 下的 PMDA 与少量 BOZ (0.5%) 联用,复合扩链效果较 PMDA 单独扩链效果有所下降,可能是由于 PMDA 用量大导致体系支链化程度过高, r-PET 交联明显,扩链反应难以充分发生,多余的扩链剂残留使黏度进一步下降。当将单独扩链最佳含量 (2.5%) 下的 BOZ 与少量 PMDA (0.75%) 联用时,复合扩链效果较 BOZ 单独扩链效果有所提升,可以看出联用体系中, PMDA 由于官能团数多,对体系的特性黏度和交联程度影响更大。当联用体系中 BOZ 和 PMDA 的含量分别达到各自单独扩链时的最佳含量时,复合扩链效果反而均不如各自的单独扩链效果。而分别降低 BOZ 和 PMDA 的含量 (BOZ 的质量分数为 2%, PMDA 质量分数为 0.75%), r-PET 的特性黏度提升到 0.88 dL/g,比单一组分扩链剂的扩链效果都要好。这是因为, BOZ 和 PMDA 联用时,由于同时消耗端羧基和端羟基发生扩链反应,扩链过程中更易产生交联,所以若要达到较好的扩链效果, PMDA 和 BOZ 联用中的含量应比各自单独扩链时的最佳含量少。



图中, B_{0.5} 表示 BOZ 质量分数为 0.5%, P_{1.25} 表示 PMDA 质量分数为 1.25%, B_{0.5}+P_{1.25} 表示 BOZ 和 PMDA 联用体系中各自的质量分数分别为 0.5% 和 1.25%, 其余类同。

图 8 不同配比的 BOZ 与 PMDA 联用对 r-PET 的扩链效果

2.5 扩链后 r-PET 单丝的力学性能

将扩链后的 r-PET 挤出造粒后,通过一步法和多次拉伸法制备 r-PET 大直径单丝^[14]。对 r-PET 大直径单丝进行力学性能测试,其结果如图 9 所示 (图 9 中,90 s/1.5% 表示停留时间为 90 s,扩链剂质量分数为 1.5%,其余类同;BOZ 扩链 r-PET 的挤出温度为 250℃, PMDA 扩链 r-PET 的挤出温度为

260℃, BOZ 与 PMDA 联用扩链 r-PET 的挤出温度为 270℃,未扩链 r-PET 的挤出温度为 240℃)。由图 9 可以看出,停留时间只有 30 s 的 r-PET 扩链反应几乎没有发生,黏度和未扩链的 r-PET 泡泡料没什么变化,很难纺丝成形,部分纺丝成形的单丝断裂强度只有 1.9 cN/dtex,断裂伸长率只有 2%,远远低于扩链后的 r-PET。当 BOZ 质量分数为 2.5% 时且在 250℃下停留 60 s, r-PET 特性黏度上升最高为 0.77 dL/g,单丝断裂强度为 4.9 cN/dtex,断裂伸长率为 21.4%。当 PMDA 质量分数为 1.25% 时且在 260℃下停留 60 s, r-PET 特性黏度上升最高为 0.82 dL/g,单丝断裂强度为 5.2 cN/dtex,断裂伸长率为 15.6%。随着 r-PET 特性黏度的提升,其单丝断裂强度和断裂伸长都有所提升,但添加 PMDA 后 r-PET 单丝的断裂伸长相对 BOZ 体系有明显的下降,主要是 PMDA 的 4 条反应支链使分子间的相对滑移相对困难,而 BOZ 还基本保留了 PET 原来的线性结构,当扩链剂添加量过量时,体系发生过度交联而使单丝断裂强度和断裂伸长都急剧下降。从图 9 可以看到,当质量分数为 2% 的 BOZ 与质量分数为 0.75% 的 PMDA 联用时, r-PET 单丝断裂强度达到最大,为 5.8 cN/dtex,而断裂伸长率由于 PMDA 支链的影响较单组分 BOZ 体系虽有所下降,但高于单组分 PMDA 体系,为 18.2%。

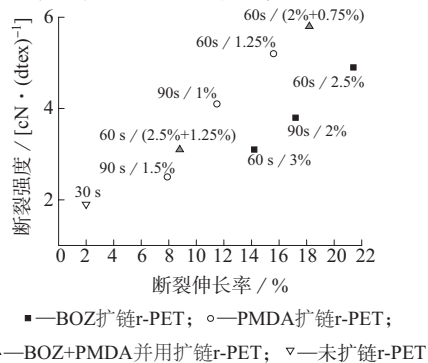


图 9 BOZ 与 PMDA 扩链 r-PET 力学性能离散图

3 结论

(1) BOZ 和 PMDA 都是有效的 r-PET 扩链剂,分别与 r-PET 的端羧基和端羟基发生加成反应,迅速提高 r-PET 特性黏度。

(2) BOZ 质量分数为 2.5% 时,在 250℃下停留 60 s, r-PET 特性黏度上升最高为 0.77 dL/g,单丝断裂强度为 4.9 cN/dtex,断裂伸长率为 21.4%;PMDA 质量分数为 1.25% 时,在 260℃下停留 60 s,特性黏度上升最高为 0.82 dL/g,单丝断

裂强度为 5.2 cN/dtex,断裂伸长率为 15.6%。

(3) BOZ 与 PMDA 联用时,其含量应比各自单独扩链时的最佳含量低,当联用体系中 BOZ 与 PMDA 的质量分数分别为 2% 和 0.75% 时,在 270℃ 下停留 60 s, r-PET 特性黏度可达到 0.88 dL/g,单丝断裂强度为 5.8 cN/dtex,断裂伸长率为 18.2%。

(4) 抽真空对 r-PET 在螺杆中的扩链反应影响较大,及时脱除扩链反应中生成的水和小分子产物,能有效提高扩链效果并且减少降解。

参考文献

- [1] 姚军义,王玉合,吴旭华,等. 国内涤纶工业丝发展现状[J]. 合成技术及应用,2017,32(2):26-30.
Yao Junyi, Wang Yuhe, Wu Xuhua, et al. Development status of domestic polyester industry wire[J]. Synthetic Technology & Application, 2017, 32(2):26-30.
- [2] 黄方雁,廖正福. 增黏回收 PET 专用扩链剂研究进展[J]. 塑料科技,2017,45(6):101-105.
Huang Fangyan, Liao Zhengfu. Research progress of expanding and resizing PET dedicated chain extension[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(6):101-105.
- [3] Loontjens T, Pauwels K, Derks F, et al. The action of chain extenders in nylon-6, PET, and model compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 65(9):1 813-1 819.
- [4] 朱花竹. 聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料的性能表征与研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2014.
Zhu Huazhu. Characterization and study on properties of polyethylene terephthalate composites[D]. Hefei:Hefei University of Technology, 2014.
- [5] 高琨,王澜,吴文倩. 回收 PET 的反应挤出扩链[J]. 中国塑料, 2009, 23(10):78-82.
Gao Kun, Wang Lan, Wu Wenqian. Chain extension of recycled PET by reactive extrusion[J]. China Plastics, 2009, 23(10):78-82.
- [6] Makkam S, Harnnarongchai W. Rheological and mechanical properties of recycled pet modified by reactive extrusion[J]. Energy Procedia, 2014, 56:547-553.
- [7] Karayannidis G P, Psalida E A. Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2'-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 77(10):2 206-2 211.
- [8] Inata H, Matsumura S. Chain extenders for polyster II. Reactivities of carboxyl-addition-type chain extenders, bicyclic-imino-ethers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 32(5):5 193-5 202.
- [9] 陈锦国,李红华,袁娟. 浅谈瓶片端羧基值测试方法的修改[J]. 聚酯工业,2014,27(2):13-16.
Chen Jinguo, Li Honghua, Yuan Juan. Discussion on modification of carboxyl value test method on bottom of bottle[J]. Polyester Industry, 2014, 27(2):13-16.
- [10] Awaja F, Pavel D. Recycling of PET[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(7):1 453-1 477.
- [11] Yan Haichao, Yuan Haitao, Gao Feng, et al. Modification of poly(ethylene terephthalate) by combination of reactive extrusion and followed solid-state polycondensation for melt foaming[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(44):DOI: 10.1002/app.42708.
- [12] Duarte I S, Tavares A A, Lima P S, et al. Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate):Effect of processing conditions and reprocessing[J]. Polymer Degradation & Stability, 2016, 124:26-34.
- [13] 万成成,王益龙,神睿. PET 瓶片反应挤出后的特性黏度变化[J]. 现代塑料加工应用,2015(2):20-23.
Wan Chengcheng, Wang Yilong, Shen Rui. The change of intrinsic viscosity after the reaction of PET flakes[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2015(2):20-23.
- [14] 李立. 一步法纺制涤纶单丝的技术探讨[J]. 纺织科学研究, 2012(1):23-29.
Li li. Discussion on the technology of one-step spinning polyester monofilament[J]. Textile Science Research, 2012(1):23-29.
- [14] 周兴,伊丽萍,董延茂. 溶剂热法制备磁性 Co 单质及其磁性性能研究[J]. 材料科学,2014,4(5):168-174.
Zhou Xing, Yi Liping, Dong Yanmao, et al. Preparation and magnetic property of magnetic cobalt particles by solvothermal method [J]. Material Sciences, 2014, 04(5):168-174.
- [15] 关自强. ITO 薄膜方块电阻测试方法的探讨[J]. 真空, 2014(3):44-48.
Guan Ziqiang. Discussion on testing method of ITO film sheet resistance[J]. Vacuum, 2014(3):44-48.

(上接第 6 页)

- Sun Daosheng, Chen Yuanyuan, Wang Aiguo, et al. Research progress of self-healing and self-repairing concrete[J]. Materials Review, 2014, 28(11):132-136.
- [13] 李海燕,张丽冰,李杰,等. 外援型自修复聚合物材料研究进展[J]. 化工进展,2014,33(1):133-139.
Li Haiyan, Zhang Libing, Li Jie, et al. Research progresses in extrinsic self-healing polymer materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(1):133-139.